

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-129182

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

G22C 38/00

G21D 9/04

G22C 38/16

G22C 38/58

E01B 5/02

(21)Application number : 2001-323663

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 22.10.2001

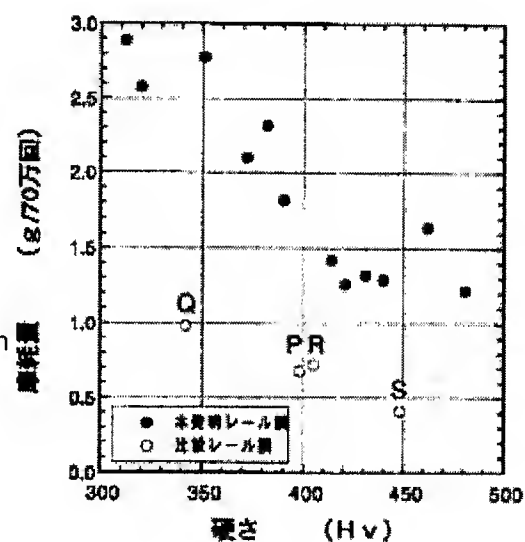
(72)Inventor : UEDA MASAHARU
SENUMA TAKEHIDE
UCHINO KOICHI

(54) PEARLITIC RAIL SUPERIOR IN SURFACE DAMAGE RESISTANCE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain fractionation of ferritic grain on a rolling face of a steel rail with a pearlite structure, decrease accumulation of fatigue damage, further restrain development of an aggregate structure, by making an additive quantity of Cu to be in a certain range, and making a ratio of Cu concentration in a ferrite phase to that in a cementite phase in the pearlite structure to be a certain value or higher, and thereby improve surface damage resistance of the rail in a passenger railway and a heavy load railway.

SOLUTION: In a steel rail including, by mass%, 0.65-1.20% C, and >1.00-2.50% Cu, the pearlitic rail superior in surface damage resistance is characterized by 20 or more of the ratio (FCu/CCu) of Cu concentration (CCu) in the cementite phase to Cu concentration (FCu) in the ferrite phase in the pearlite structure.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129182

(P2003-129182A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 Z 4 K 0 4 2
C 2 1 D 9/04		C 2 1 D 9/04	A
C 2 2 C 38/16		C 2 2 C 38/16	
38/58		38/58	
E 0 1 B 5/02		E 0 1 B 5/02	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-323663(P2001-323663)

(22) 出願日 平成13年10月22日(2001.10.22)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 上田 正治

北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 瀬沼 武秀

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100062421

弁理士 田村 弘明 (外1名)

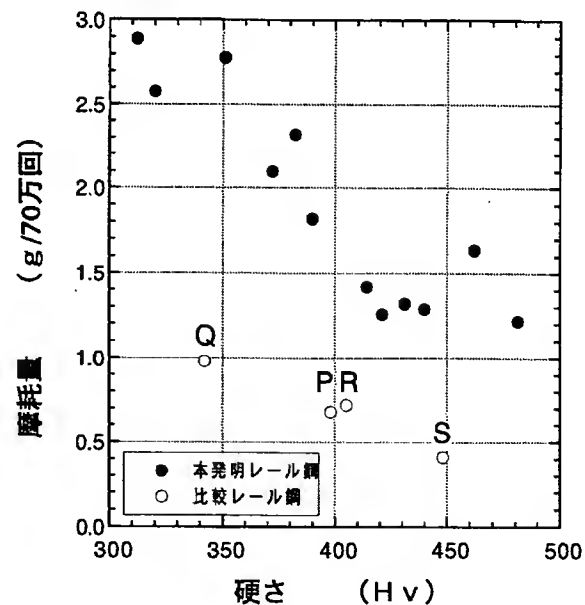
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐表面損傷性に優れたパーライト系レールおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 パーライト組織の鋼レールにおいて、Cu添加量をある一定範囲内に納め、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度に対するセメンタイト相のCu濃度の比をある一定値以上とすることにより、ころがり面のフェライト粒の微細化を抑制し、疲労ダメージの蓄積を減少し、さらに集合組織の発達を抑制する。これらの効果により、旅客鉄道や重荷重鉄道においてレールの耐表面損傷性を向上させる。

【解決手段】 質量%で、C: 0.65~1.20%、Cu: 1.00超~2.50%を含有する鋼レールにおいて、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度(F Cu)に対するセメンタイト相のCu濃度(C Cu)の比(F Cu/C Cu)が2.0以上であることを特徴とする耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

C : 0.65~1.20%、

Cu : 1.00超~2.50%を含有する鋼レールにおいて、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度(FCu)に対するセメンタイト相のCu濃度(CCu)の比(FCu/CCu)が20以上であることを特徴とする耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項2】 レールの頭部コーナー部および頭頂部表面を起点として、少なくとも深さ30mmの範囲がパーライト組織であり、かつ、その硬さがHv300~500の範囲であることを特徴とする請求項1記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項3】 質量%でさらに、

Si : 0.05~2.00%、

Mn : 0.05~2.00%を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする請求項1または2に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項4】 質量%でさらに、

Cr : 0.05~2.00%、

Mo : 0.01~0.50%の1種または2種を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項5】 質量%でさらに、

V : 0.005~0.50%、

Nb : 0.002~0.050%の1種または2種を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項6】 質量%でさらに、

B : 0.0001~0.0050%を含有することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項7】 質量%でさらに、

Co : 0.01~2.00%を含有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項8】 質量%でさらに、

Ni : 0.01~3.00%を含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項9】 質量%でさらに、

Ti : 0.0050~0.0500%、

Mg : 0.0005~0.0300%、

Ca : 0.0005~0.0150%の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項10】 質量%でさらに、

Al : 0.025~3.00%を含有することを特徴と

する請求項1~9のいずれか1項に記載の耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

【請求項11】 請求項1~10のいずれか1項に記載の鋼レールを製造するに際し、熱間圧延ままのAr1点以上の温度の鋼レール頭部、あるいは熱処理する目的でAc1点+30℃以上の温度に加熱された鋼レール頭部を、オーステナイト域温度から1~20℃/secの冷却速度で加速冷却し、前記鋼レールの頭部の温度が700~450℃に達した時点で加速冷却を停止し、その後冷却することを特徴とする耐表面損傷性に優れたパーライト系レールの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、旅客鉄道や重荷重鉄道のレールに要求される耐表面損傷性を向上させることを目的としたパーライト系レールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、旅客鉄道や貨物鉄道では、輸送効率の向上を目的として列車の高速化や貨車の高積載化が進められている。これに伴い主に直線区間のレールにおいては、レール使用環境が苛酷化し、レールと車輪の繰り返し接触によるダークスポット損傷と呼ばれるレールころがり面の疲労損傷の発生が増加している。このダークスポット損傷は、従来からのパーライト組織を呈したレールが使用されている旅客鉄道や貨物鉄道の直線区間のレールで発生し易い特徴を有している。

【0003】本発明者らは、このダークスポット損傷の発生源であると考えられる、車輪との繰り返し接触によって生成するころがり面の疲労層（疲労ダメージ層、集合組織）の形成と金属組織の関係を研究した。その結果、フェライト相とセメンタイト相の層状構造を成しているパーライト組織では、疲労ダメージ層が蓄積し易く、さらに集合組織が発達し易いの対して、柔らかなフェライト組織地に粒状の硬い炭化物が分散したベイナイト組織は、パーライト組織と比べて摩耗量が多いため、ころがり面において疲労ダメージ層が蓄積し難く、さらに疲労損傷の引き金となる集合組織が発達し難く、結果としてダークスポット損傷が発生し難いことが明らかとなった。

【0004】そこで、ベイナイト組織を呈したレールとして、下記に示すような製品および製造法が開発された。

① 低炭素成分でMn, Cr, Moなどの合金元素を多量に添加して、圧延ままでベイナイト組織を呈する高強度レール（特開平5-271871号公報）。

② 低炭素成分でMn, Cr, Moなどの合金元素を添加し、熱間圧延後の高温の熱を保有するレール、あるいは高温に加熱されたレールの頭部を加速冷却する高強度ベイナイトレールの製造法（特開平7-34132号

公報)。

これらのレールの特徴は、耐ころがり疲労損傷性に優れたベイナイト組織を安定に生成させるため、従来の普通炭素鋼レールと比較して炭素量を低減させると同時に、Mn, Cr, Moなどの合金元素を多く添加し、さらに塑性変形起因のころがり疲労損傷の発生を防止するため、適切な熱処理により硬度を向上させたものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらのレールでは、ベイナイト組織を安定に生成させるため、従来のパーライト組織のレールと比較して、Mn, Cr, Moなどの合金元素を多く添加する必要がある。しかし、これらの合金を添加すると、製造コストが著しく上昇するという問題があった。また合金を添加すると、ガス圧接や

(1) 質量%で、

C: 0.65~1.20%、

を含有する鋼レールにおいて、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度(FCu)に対するセメンタイト相のCu濃度(CCu)の比(FCu/CCu)が20以上であることを特徴とする耐表面損傷性に優れたパーライト系レール。

(2) 上記レールはさらに、前記鋼レールの頭部コーナ

① Si: 0.05~2.00%、

の1種または2種、

② Cr: 0.05~2.00%、

の1種または2種、

③ V: 0.005~0.50%、

の1種または2種、

④ B: 0.0001~0.0050%、

⑤ Co: 0.01~2.00%、

⑥ Ni: 0.01~3.00%、

⑦ Ti: 0.0050~0.0500%、

Mg: 0.0005~0.0300%、

Ca: 0.0005~0.0150%

の1種または2種以上、

⑧ Al: 0.025~3.00%

を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる。

(4) 上記レールは、熱間圧延ままのAr1点以上の温度の鋼レール頭部、あるいは熱処理する目的でAc1点+30℃以上の温度に加熱された鋼レール頭部を、オーステナイト域温度から1~20℃/secの冷却速度で加速冷却し、前記鋼レールの頭部の温度が700~450℃に達した時点で加速冷却を停止し、その後放冷することにより製造できる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明者らは、ころがり疲労損傷の発生を防止するため、ベイナイト組織と同様な特性、すなわち、ころがり面において疲労ダメージの蓄積や集合組織の発達が

フラッシュバット溶接等の既存のレール圧接において、加熱条件や圧接量(押し込み量)等の施工条件を変更する必要がある、溶接条件の最適化が困難であった。

【0006】このような背景から、製造コストの上昇が少なく、溶接施工性の容易な、現行のベイナイト組織のレールに代わる耐表面損傷性に優れたレールの開発が求められるようになってきた。すなわち本発明は、旅客鉄道や重荷重鉄道のレールにおいて、耐表面損傷性を向上させ、同時に製造コストの低減と溶接施工性の改善を図ることを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するものであって、その要旨とするところは次の通りである。

Cu: 1.00超~2.50%

一部および頭頂部表面を起点として、少なくとも深さ30mmの範囲がパーライト組織であり、かつ、その硬さがHv300~500の範囲とすることができる。

(3) また、上記(1)または(2)のレールには、質量%でさらに、下記①~③の成分を選択的に含有させることができる。

Mn: 0.05~2.00%

Mo: 0.01~0.50%

Nb: 0.002~0.050%

少なく、塑性変形起因のころがり疲労損傷の発生を防止する観点から、適度な硬度を有する金属組織やその添加元素を研究した。様々な金属組織やその添加元素を探索した結果、レール鋼として優れた実績のあるパーライト組織において、安価なCuを添加した鋼は、同一硬さのCu無添加のパーライト鋼と比べて摩耗量が非常に多く、疲労ダメージの蓄積が少ないことがわかった。

【0009】さらに本発明者らは、上記の摩耗試験片を用いて、X線によるころがり面の集合組織の発達の程度を調査した。その結果、Cuを添加したパーライト鋼は、Cu無添加のパーライト鋼と比べて集合組織の発達が少なく、そのレベルは現行のベイナイト鋼レベルであることが確認された。これらの結果に加えて、Cuを添加したパーライト鋼の圧接性を評価した。その結果、低炭素のベース成分にMn, Cr, Moなどの合金を添加したベイナイト鋼は、熱間変形抵抗が高く、加熱条件や圧接量(押し込み量)等の施工条件を変更する必要があるが、Cuを添加したパーライト鋼は、現行レールと比べ熱間変形抵抗に大きな差がなく、既存の施工条件で十分な圧接ができることを確認した。

【0010】次に本発明者らは、Cu添加により摩耗が促進する要因について、まづころがり面の硬さの変化の

10

20

30

40

50

観点から調査した。その結果、Cuを添加したパーライト鋼では、Cu無添加のパーライト鋼と比べてころがり面の硬さが低いことがわかった。したがって、Cuを添加したパーライト鋼では加工硬化量が低下し、このため摩耗が促進されていることが確認された。

【0011】さらに本発明者らは、Cuを添加したパーライト鋼において、加工硬化量が低下する原因をころがり面の微視組織の変化の観点から調査した。その結果、摩耗試験片のころがり面では、摩耗する前のレールの組織形態は全く存在せず、微細に破碎された硬質の炭化物やセメンタイト組織と微細なフェライト組織（粒）からなる組織形態であり、Cuを添加したパーライト鋼は、Cu無添加のパーライト鋼と比べてフェライト組織の粒径が大きいことが確認された。これらの結果に加えて、電子線の回折パターンの解析から、Cuを添加したパーライト鋼は、より微細なフェライト組織を有するCu無添加のパーライト鋼と比べて、集合組織の発達が少ないことも確認された。

【0012】次に本発明者らは、Cu添加によりフェライト組織の粒径が粗大化（加工効果量の低下）し、摩耗が促進する原因、さらには集合組織の発達が減少する原因について調査した。その結果、Cuを添加したパーライト鋼では、基地組織であるフェライトに多量のCuが固溶しており、この固溶したCuがころがり面でのフェライト粒の微細化の抑制、すなわち加工硬化量の低下、さらには集合組織の発達を抑制していることが確認された。

【0013】そこで本発明者らは、ころがり面でのフェライト粒の微細化や集合組織の発達を抑制するのに必要なCu添加量を検討した。その結果、Cu添加量をある一定以上の範囲とした成分系において、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度に対するセメンタイト相のCu濃度の比をある一定値以上とすることにより、フェライト粒の微細化や集合組織の発達を抑制できることがわかった。

【0014】以上の結果、パーライト組織の鋼レールにおいて、Cu添加量をある一定範囲内に納め、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度に対するセメンタイト相のCu濃度の比をある一定値以上とすることにより、ころがり面のフェライト粒の微細化が抑制され、疲労ダメージの蓄積が減少する。さらに、集合組織の発達が抑制され、耐表面損傷性が向上することを知見した。すなわち本発明は、旅客鉄道や重荷重鉄道のレールにおいて、耐表面損傷性を向上させ、同時に製造コストの低減と溶接施工性の改善を図ることを目的としたものである。次に、本発明の限定理由について詳細に説明する。

【0015】（1）パーライト組織中のフェライト相のCu濃度に対するセメンタイト相のCu濃度の比：まず、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度（FCu）に対するセメンタイト相のCu濃度（CCu）の比

（FCu/CCu）を20以上に限定した理由について説明する。フェライト相のCu濃度（FCu）に対するセメンタイト相のCu濃度（CCu）の比（FCu/CCu）が20未満になると、ころがり面において基地フェライト組織の粒径が微細化し、加工硬化特性が向上する。その結果、耐摩耗性の向上により疲労ダメージが蓄積し、耐ころがり疲労損傷性が低下する。また、基地フェライト組織の粒径の微細化により集合組織が発達し、耐ころがり疲労損傷性が低下する。このため、フェライト相のCu濃度（FCu）に対するセメンタイト相のCu濃度（CCu）の比（FCu/CCu）を20以上に限定した。

【0016】パーライト組織のフェライト相およびセメンタイト相に固溶するCu濃度の測定方法としては、レール鋼から薄膜を採取し、アトムプローブ電界イオン顕微鏡を用いれば、簡単且つ正確に測定することができる。本発明において、フェライト相中のFCu濃度（%）およびセメンタイト相中のCCu濃度（%）は、アトムプローブ電界イオン顕微鏡による分析から、Cuの検出イオン数（B）を全検出イオン数（A）で除した（B/A×100）値を用い、フェライト相のCu濃度（FCu）に対するセメンタイト相のCu濃度（CCu）の比（FCu/CCu）を求めた。また上記方法では、限られた領域でのフェライト相およびセメンタイト相に固溶するCu濃度の測定を行うため、測定値に大きなばらつきが発生しやすい。そこで正確に炭素濃度の測定を行うには、任意の10点以上で測定し、その平均的な値を代表値とすることが望ましい。

【0017】（2）鋼レールの化学成分：次に、本発明において鋼レールの化学成分を上記のように限定した理由について説明する。成分含有量は質量%である。Cは、パーライト変態を促進させ、かつ強度や耐摩耗性を確保する有効な元素である。しかしC量が0.65%未満では、初析フェライト組織が生成し、レールに要求されている基本的な硬度や耐摩耗性を確保することが困難となる。さらに、ころがり面に塑性変形起因のフレーキング損傷が発生し、耐表面損傷性が低下する。またC量が1.20%を超えると、耐摩耗性が著しく増加し、ダークスポット損傷などの表面損傷が発生して耐表面損傷性が低下する。また、パーライト組織中に初析セメンタイト組織が生成し、レールの靱性が低下することや、初析セメンタイト組織を起点としたスポーリング損傷が発生する。このためC量を0.65～1.20%に限定した。

【0018】Cuは、パーライト組織中のフェライト相に固溶し、この固溶したCuが、ころがり面でのフェライト粒の微細化の抑制、すなわち加工硬化量の低下さらには集合組織の発達を抑制し、耐表面損傷性を向上させる重要な元素である。しかし、その効果は1.00%以下では期待できず、フェライト相のCu濃度（FCu）

に対するセメンタイト相のCu濃度(CCu)の比(F_{Cu}/CCu)が20未満となり、加工硬化量の増加、集合組織の発達により耐表面損傷性が低下する。また2.50%を超えると、焼入れ性が極端に増加し、パーライト組織中にマルテンサイト組織が生成し、レールの靱性を大きく低下させる。また、マルテンサイト組織を起点としたスポーリング損傷が発生し、耐表面損傷性が低下する。このためCu量を1.00超~2.50%に限定した。

【0019】また、上記の成分組成で製造されるレールは、パーライト組織の硬度(強化)の向上、パーライト組織の延性や靱性の向上、溶接部の熱影響部の軟化の防止、レール頭部内部の断面硬度分布の制御を図る目的で、Si, Mn, Cr, Mo, V, Nb, B, Co, Ni, Ti, Mg, Ca, Alの元素を必要に応じて添加する。

【0020】ここで、Siはパーライト組織中のフェライトに固溶し、パーライト組織の硬度を高め、同時に初析セメンタイト組織の生成を抑制する。Mnは、焼入れ性の向上によりパーライト組織の硬度を高める。Cr, Moは、パーライトの平衡変態点を上昇させ、主にパーライトラメラ間隔を微細化することによりパーライト組織の硬度を確保する。V, Nbは、熱間圧延やその後の冷却過程で生成した炭化物や窒化物により、オーステナイト粒の成長を抑制し、さらに、析出硬化によりパーライト組織の靱性と硬度を向上させる。また再加熱時に炭化物や窒化物を安定的に生成させ、溶接継ぎ手熱影響部の軟化を防止する。

【0021】Bは、パーライト変態温度の冷却速度依存性を低減させ、レール頭部の硬度分布を均一にする。Coは、パーライト組織中のフェライトに固溶し、パーライト組織の硬度を高める。Niは、Cu添加による熱間圧延時の脆化を防止し、同時にパーライト鋼の硬度を向上させ、さらに溶接継ぎ手熱影響部の軟化を防止する。Tiは、熱影響部の組織の微細化を図り、溶接継ぎ手部の脆化を防止する。Mg, Caは、レール圧延時においてオーステナイト粒の微細化を図り、同時にパーライト変態を促進し、パーライト組織の靱性を向上させる。Alは、共析変態温度を高温側へ、同時に共析炭素濃度を高炭素側へ移動させ、パーライト組織の強化と初析セメンタイトの生成を抑制し、レールの耐摩耗性の向上と靱性低下の防止を図ることが主な添加目的である。

【0022】それらの成分の個々の限定理由について、以下に詳細に説明する。Siは、パーライト組織中のフェライト相への固溶体硬化によりレール頭部の硬度(強度)を上昇させる元素であり、同時に初析セメンタイト組織の生成を抑制し、レールの靱性を向上させる元素であるが、0.05%未満ではその効果が十分に期待できず、また2.00%を超えると、熱間圧延時に表面疵が多く生成することや、酸化物の生成により溶接性が低下

する。さらに、パーライト組織自体が脆化してレールの延性や靱性が低下するばかりでなく、スポーリング等の表面損傷が発生し、レールの使用寿命が低下する。このためSi量を0.05~2.00%に限定した。

【0023】Mnは、焼入れ性を高め、パーライトラメラ間隔を微細化することにより、パーライト組織の強度を確保し耐摩耗性を向上させる元素であるが、0.05%未満の含有量ではその効果が小さく、レールに必要とされる最低限の耐摩耗性の確保が困難となる。また2.00%を超えると、焼入れ性が著しく増加し、靱性に有害なマルテンサイト組織が生成し易くなり、レールの靱性が低下する。このためMn量を0.05~2.00%に限定した。

【0024】Crは、パーライトの平衡変態点を上昇させ、結果としてパーライト組織を微細にして高硬度(強度)化に寄与すると同時に、セメンタイト相を強化して、パーライト組織の硬度(強度)を向上させる元素であるが、0.05%未満ではその効果は小さく、レール鋼の硬度を向上させる効果が見られない。また2.00%を超える過剰な添加を行うと、焼入れ性が増加し、マルテンサイト組織が多量に生成してレールの靱性が低下する。このためCr量を0.05~1.00%に限定した。

【0025】Moは、Cr同様パーライトの平衡変態点を上昇させ、結果としてパーライト組織を微細にすることにより高硬度(強度)化に寄与し、パーライト組織の硬度(強度)を向上させる元素であるが、0.01%未満ではその効果が小さく、レール鋼の硬度を向上させる効果が全く見られなくなる。また0.50%を超える過剰な添加を行うと、パーライト組織の変態速度が著しく低下し、靱性に有害なマルテンサイト組織が生成しやすくなる。このためMo添加量を0.01~0.50%に限定した。

【0026】Vは、高温に加熱する熱処理が行われる場合に、V炭化物やV窒化物のピンギング効果により、オーステナイト粒を微細化し、さらに熱間圧延後の冷却過程で生成したV炭化物、V窒化物による析出硬化によりパーライト組織の硬度(強度)を高めると同時に、延性を向上させるのに有効な元素である。また、Ac1点以下の温度域に再加熱された熱影響部において、比較的高温域でV炭化物やV窒化物を生成させ、溶接継ぎ手熱影響部の軟化を防止するのに有効な元素である。しかし、0.005%未満ではその効果が十分に期待できず、パーライト組織の硬度の向上や靱性の改善は認められない。また0.500%を超えて添加すると、粗大なVの炭化物やVの窒化物が生成してレールの靱性や耐内部疲労損傷性が低下する。このためV量を0.005~0.500%に限定した。

【0027】Nbは、Vと同様に、高温に加熱する熱処理が行われる場合に、Nb炭化物やNb窒化物のピニ

ング効果によりオーステナイト粒を微細化し、さらに熱間圧延後の冷却過程で生成したNb炭化物、Nb窒化物による析出硬化により、パーライト組織の硬度（強度）を高めると同時に、延性を向上させるのに有効な元素である。また、Ac1点以下の温度域に再加熱された熱影響部において、低温度域から高温度域までNbの炭化物やNb窒化物を安定的に生成させ、溶接継ぎ手熱影響部の軟化を防止するのに有効な元素である。しかし、その効果は0.002%未満では期待できず、パーライト組織の硬度の向上や靱性の改善は認められない。また0.050%を超える添加すると、粗大なNbの炭化物やNbの窒化物が生成してレールの靱性や耐内部疲労損傷性が低下する。このためNb量を0.002~0.050%に限定した。

【0028】Bは、鉄炭ほう化物を形成し、初析セメントタイトの生成を抑制し、同時にパーライト変態温度の冷却速度依存性を低減させ、頭部の硬度分布を均一にし、レールの靱性低下を防止し、高寿命化を図る元素であるが、0.0001%未満ではその効果が十分でなく、レール頭部の硬度分布には改善が認められない。また0.0050%を超えて添加すると、粗大な鉄の炭ほう化物が生成して延性や靱性、さらには耐内部疲労損傷性が大きく低下することから、B量を0.0001~0.0050%に限定した。

【0029】Coは、パーライト組織中のフェライトに固溶し、固溶強化によりパーライト組織の硬度（強度）を向上させる元素であり、さらにパーライトの変態エネルギーを増加させて、パーライト組織を微細にすることにより靱性を向上させる元素であるが、0.01%未満ではその効果が期待できない。また2.00%を超えて添加すると、フェライト相の延性が著しく低下し、ころがり面にスポーリング損傷が発生してレールの耐表面損傷性が低下する。このためCo量を0.01~2.00%に限定した。

【0030】Niは、Cu添加による熱間圧延時の脆化を防止し、同時にフェライトへの固溶強化によりパーライト鋼の高硬度（強度）化を図る元素である。さらに溶接熱影響部においては、Tiと複合でNi₃Tiの金属間化合物が微細に析出し、析出強化により軟化を抑制する元素であるが、0.01%未満ではその効果が著しく小さい。また3.00%を超えて添加すると、フェライト相の延性が著しく低下し、ころがり面にスポーリング損傷が発生してレールの耐表面損傷性が低下する。このためNi量を0.01~3.00%に限定した。

【0031】Tiは、溶接時の再加熱において析出したTiの炭化物、Tiの窒化物が溶解しないことを利用して、オーステナイト域まで加熱される熱影響部の組織の微細化を図り、溶接継ぎ手部の脆化を防止するのに有効な成分である。しかし0.0050%未満ではその効果が少なく、0.0500%を超えて添加すると、粗大な

Tiの炭化物、Tiの窒化物が生成して、レールの延性や靱性、これに加えて耐内部疲労損傷性が大きく低下することから、Ti量を0.0050~0.050%に限定した。

【0032】Mgは、O、またはSやAl等と結合して微細な酸化物を形成し、レール圧延時の再加熱において結晶粒の粒成長を抑制し、オーステナイト粒の微細化を図り、パーライト組織の延性を向上させるのに有効な元素である。さらに、MgO、MgSがMnSを微細に分散させ、MnSの周囲にMnの希薄帯を形成し、パーライト変態の生成に寄与し、その結果パーライトブロックサイズを微細化することにより、パーライト組織の延性を向上させるのに有効な元素である。しかし、0.0005%未満ではその効果は弱く、0.0300%を超えて添加すると、Mgの粗大酸化物が生成してレールの延性や靱性、さらには耐内部疲労損傷性を低下させるため、Mg量を0.0005~0.0300%に限定した。

【0033】Caは、Sとの結合力が強く、CaSとして硫化物を形成し、さらにCaSがMnSを微細に分散させ、MnSの周囲にMnの希薄帯を形成し、パーライト変態の生成に寄与し、その結果パーライトブロックサイズを微細化することにより、パーライト組織の延性を向上させるのに有効な元素である。しかし、0.0005%未満ではその効果は弱く、0.0150%を超えて添加すると、Caの粗大酸化物が生成してレールの延性や靱性、さらには耐内部疲労損傷性を低下させるため、Ca量を0.0005~0.0150%に限定した。

【0034】Alは、脱酸材として必須の成分である。また共析変態温度を高温度側へ、同時に共析炭素濃度を高炭素側へそれぞれ移動させる元素であり、パーライト組織の高強度化と初析セメントタイト組織の生成の抑制により、靱性低下を防止する元素であるが、0.025%未満ではその効果が弱く、3.00%を超えて添加すると、鋼中に固溶させることが困難となり、疲労損傷の起点となる粗大なアルミナ系介在物が生成し、レールの延性や靱性、さらには耐内部疲労損傷性が低下する。また溶接時に酸化物が生成して溶接性が著しく低下するため、Al量を0.025~3.00%に限定した。

【0035】上記のような成分組成で構成されるレール鋼は、転炉、電気炉などの通常使用される溶解炉で溶製を行い、この溶鋼を造塊・分塊法あるいは連続铸造法、さらに熱間圧延を経てレールとして製造される。次に、この熱間圧延した高温度の熱を保有するレール、あるいは熱処理する目的で高温に再加熱されたレール頭部に熱処理を施すことにより、レール頭部に硬さの高いパーライト組織を安定的に生成させることが可能となる。

【0036】（3）耐表面損傷性に優れたパーライト組織の呈する範囲およびその硬さ：次に、耐表面損傷性に優れたパーライト組織の呈する範囲を、頭部コーナー部

10

20

30

40

50

および頭頂部の該頭部表面を起点として深さ30mmの範囲に限定した理由について説明する。その範囲が30mm未満では、レールの使用寿命から考えると、旅客鉄道や重荷重鉄道のレールの直線区間に要求される、耐表面損傷性を必要とされている領域としては小さく、十分な耐表面損傷性の改善効果が得られないためである。また、耐表面損傷性に優れたパーライト組織の呈する範囲が、頭部コーナー部および頭頂部の該頭部表面を起点として深さ40mm以上であれば、耐表面損傷性の改善効果がさらに増し、より望ましい。

【0037】次に、頭部コーナー部および頭頂部の該頭部表面を起点として深さ30mmの範囲の耐表面損傷性に優れたパーライト組織の硬さを、Hv300～500の範囲に限定した理由について説明する。Cuを添加した本成分系では、硬さがHv300未満になると、ころがり面に塑性変形起因のフレーキング損傷が発生することや、重荷重鉄道での使用においては耐摩耗性の確保が困難となり、レールの使用寿命が低下する。また硬さがHv500を超えると、Cuを添加した本成分系においても耐摩耗性の向上により疲労ダメージが蓄積することや、集合組織が発達してダークスポット損傷が発生し、耐表面損傷性を確保することが困難となる。このためパーライト組織の硬さをHv300～500の範囲に限定した。

【0038】ここで、図1に本発明の耐表面損傷性に優れたパーライト系レールの頭部断面表面位置での呼称、および耐表面損傷性が必要とされる領域を示す。レール頭部において1は頭頂部、2は頭部コーナー部であり、頭部コーナー部2の一方は車輪と主に接触するゲージコーナー(G. C.)部である。硬さHv300～500のパーライト組織は、少なくとも図中の斜線内に配置されていれば、レールの耐表面損傷性の改善が可能となる。したがって、硬さを制御したパーライト組織は、車輪とレールが主に接するレール頭部表面近傍に配置することが望ましく、それ以外の部分はパーライト組織以外の金属組織であってもよい。

【0039】(4)レール熱処理製造方法：請求項11において、レール製造時の加熱、冷却条件を上記のように限定した理由について詳細に説明する。まず、レール頭部を冷却する前の温度条件であるが、所定の組織および硬度を得るためには、少なくともレール頭部を十分にオーステナイト化させる必要がある。その温度は、圧延直後のレール頭部においてはAr1点以上の温度域であり、また、再加熱されたレール頭部ではAc1点+30℃以上の温度が必要である。なお、温度の上限は特に規定しないが、あまり高温にすると液相が現れてオーステナイト相が不安定になるため、温度は実質1350℃が上限となる。

【0040】ここで、上記の「レール頭部」とは、図1に示すレール頭頂部(符号：1)および頭部コーナー部

(符号：2)を含む図中の斜線部分である。以下に説明する冷却速度および温度は、前記の図1に示すレール頭頂部(符号：1)および頭部コーナー部(符号：2)の頭部表面から深さが2～5mmの範囲で測定すれば、レール頭部の少なくとも深さ30mmの範囲を代表させることができ、少なくとも図1に示す斜線部分の組織と硬さを制御することができる。

【0041】次に、レール頭部をオーステナイト域温度から700～450℃までの間を1～20℃/secの冷却速度で加速冷却する方法において、加速冷却停止温度範囲、加速冷却速度を上記の様に限定した理由について説明する。700℃を超える温度で加速冷却を停止すると、加速冷却直後の高温域でパーライト変態が開始し、レール頭部に硬さの低いパーライト組織が多く生成する。その結果頭部の硬さがHv300未満となり、塑性変形起因のフレーキング損傷が発生して耐表面損傷性が低下する。さらに、成分系によっては加速冷却後にレール頭部に初析セメンタイト組織が生成しやすく、レールの靱性が低下する。また、450℃未満まで加速冷却を行うと、成分系によっては加速冷却後にレール内部からの十分な復熱が期待できず、レール頭部にレールの靱性に有害なマルテンサイト組織が生成する。さらに、マルテンサイトを起点としたスポーリング損傷が発生して耐表面損傷性が低下する。このため加速冷却停止温度範囲を700～450℃の範囲に限定した。

【0042】また、レール頭部の加速冷却速度が1℃/sec未満になると、加速冷却途中の高温域でパーライト変態が開始し、レール頭部に硬さの低いパーライト組織が多く生成する。このため頭部の硬さがHv300未満となり、塑性変形起因のフレーキング損傷が発生して耐表面損傷性が低下する。さらに、成分系によっては加速冷却後にレール頭部に初析セメンタイト組織が生成し、レールの靱性が低下する。また、加速冷却速度が20℃/secを超えると、加速冷却中にパーライト変態が終了せずに、レール頭部にマルテンサイト組織が生成し、レール頭部の靱性を低下させる。さらに、マルテンサイトを起点としたスポーリング損傷が発生し、耐表面損傷性が低下する。このため加速冷却速度を1～20℃/secの範囲に限定した。なお、耐表面損傷性に優れたパーライト組織をレール頭部に安定的に生成させるには、加速冷却速度は2～10℃/secの範囲が最も望ましい。

【0043】また本加速冷却速度範囲は、冷却開始から終了までの平均的な冷却速度を限定するものであるが、加速冷却途中においてパーライト変態による発熱やレール内部からの自然復熱による一時的な温度上昇が発生することがある。しかし、加速冷却開始から終了までの平均的な冷却速度が上記範囲内であれば、本パーライト系レールの特性に大きな影響を及ぼさないため、本レールの加速冷却条件としては、冷却途中の一時的な温度上昇

に伴う冷却速度の低下も含んでいる。

【0044】1～20℃/secの冷却速度を得る方法としては、空気や空気を主としミスト等を加えた冷却媒体およびこれらの組み合わせにより、所定冷却速度を得ることが可能である。したがって、硬さHv300～500の範囲の耐表面損傷性に優れたパーライト系レールを製造するには、レール頭部において、硬さの低いパーライト組織の生成を防止し、耐摩耗性、靱性、耐内部疲労損傷性に有害なベイナイト組織、マルテンサイト組織、初析セメンタイト組織が生成しないように、空気や空気を主としミスト等を加えた冷媒を用いて、オーステナイト域温度から1～20℃/secの冷却速度で加速冷却し、該鋼レール頭表部の温度が700～450℃に達した時点で加速冷却を停止することにより、レール頭部に所定の硬さのパーライト組織を安定的に生成させることが可能となる。

【0045】なお、加速冷却後の冷却は強制的な冷却は行わず、パーライト変態を完遂するまで放冷、すなわち自然冷却することが望ましい。なお、生産性向上等のためレールを強制的冷却する際には、マルテンサイト組織などのレールの靱性を低下させる組織の生成を防止するため、パーライト変態が完遂してから冷却を行うことが望ましい。なお本成分系において、レール頭部全体のパーライト変態がほぼ完了する温度は、レール外表面の温度が350℃未満に冷却された状態である。

【0046】本発明レールの金属組織は、上記限定のようなパーライト組織であることが望ましい。しかし、レールの成分系や熱処理製造方法によっては、レール頭部のパーライト組織中に微量な初析フェライト組織、初析セメンタイト組織、ベイナイト組織やマルテンサイト組織が混入することがある。しかしこれらの組織が混入しても、レールの耐表面損傷性、靱性、耐内部疲労損傷性等には大きな悪影響を及ぼさないため、耐表面損傷性に優れたパーライト系レールの組織としては、若干の初析フェライト組織、初析セメンタイト組織、ベイナイト組織、マルテンサイト組織の混在も含んでいる。

【0047】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。表1に本発明レール鋼の化学成分、頭部マイクロ組織、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度(FCu)に対するセメンタイト相のCu濃度(CCu)の比(FCu/CCu)、レール頭部の硬さ、頭部加速冷却条件を示す。また表1には、図2に示す強制冷却条件下における西原式摩耗試験での70万回繰り返し後の摩耗量、図3に示す水潤滑ころがり疲労損傷試験結果も併記した。表2に、比較レール鋼の化学成分、頭部マイクロ組織、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度(FCu)に対するセメンタイト相のCu濃度(CCu)の比(FCu/CCu)、レール頭部の硬さ、頭部加速冷却条件を示す。また表2には、図2に示す強制冷却条件下における

西原式摩耗試験での70万回繰り返し後の摩耗量、図3に示す水潤滑ころがり疲労損傷試験結果も併記した。

【0048】なお、レールの構成は以下のとおりである。

・本発明レール鋼(12本) 符号A～L

上記成分範囲で、パーライト組織中のフェライト相のCu濃度に対するセメンタイト相のCu濃度の比(FCu/CCu)が20以上で、鋼レールの頭部コーナ部および頭頂部表面を起点として少なくとも深さ30mmの範囲がパーライト組織であり、かつ、その硬さがHv300～500の範囲であることを特徴とする耐表面損傷性にパーライト系レール。

・比較レール鋼(12本) 符号M～X

符号M～N：Cの添加量が上記請求範囲外の比較レール鋼(2本)。

符号O～S：Cuの添加量が上記請求範囲外の比較レール鋼(5本)。

符号T：化学成分が上記請求範囲内で、頭部の硬さが上記請求範囲外の比較レール鋼(1本)。

符号U～X：化学成分が上記請求範囲内で、熱処理製造条件が上記請求範囲外の比較レール鋼(4本)。

【0049】ここで、本明細書中の図について説明する。図1は、本発明の耐表面損傷性に優れたパーライト系レールの頭部断面表面位置での呼称、および耐表面損傷性が必要とされる領域を示す図である。図2は西原式摩耗試験機の概略を示す図である。図3は水潤滑ころがり疲労損傷試験機の概略を示す図である。また図4は、表1と表2に示す摩耗試験における試験片採取位置を図示したものである。図5は、表1に示す本発明レール鋼と表2に示す比較レール鋼(符号：P～S)の摩耗試験結果における頭部硬さと摩耗量の関係を示す図である。なお、図1において、1は頭頂部、2は頭部コーナ部である。また図2において、3はレール試験片、4は相手材、5は冷却用ノズルである。さらに図3において、6は車輪試験片、7はレール円盤試験片、8はモーター(車輪側)、9はモーター(レール側)、10は水潤滑装置である。

【0050】各種試験条件は下記のとおりである。

・摩耗試験

試験機：西原式摩耗試験機(図2参照)
試験片形状：円盤状試験片(外径：30mm、厚さ：8mm)
試験片採取位置：レール頭部表面下2mm(図4参照)
試験荷重：686N(接触面圧640MPa)
すべり率：20%
相手材：パーライト鋼(Hv380)
雰囲気：大気中
冷却：圧搾空気による強制冷却(流量：100Nl/min)
繰返し回数：70万回

・水潤滑ころがり疲労損傷試験

試験機 : ころがり疲労試験機 (図3参照)

試験片形状 : 円盤状試験片

(レール 外径: 200mm、レール材断面形状: 60 Kレールの1/4モデル)

(車輪 外径: 200mm、車輪材断面形状: 円弧路面車輪の1/4モデル)

試験荷重 ラジアル荷重: 1.0トン、初期面圧: 860MPa

雰囲気 : 乾燥+水潤滑 (60cc/min)

回転数 : 乾燥; 100rpm、水潤滑; 300rpm

繰返し回数 : 0~5000回まで乾燥状態、その後、水潤滑により損傷発生

および磨耗限界まで (損傷が発生しない場合は200万回で試験を中止)。

【0051】

【表1】

レール号	化学成分 (mass%)				顕微鏡組織 (5mm点)	7:2:1相のCu濃度 (FCu)に対する7:2:1相のCu濃度 (FCu/CCu)	顕微鏡組織 (5mm点)	顕微鏡組織冷却条件			顕微鏡組織 (5mm点)	水潤滑ころがり疲労試験結果 (表面損傷発生の有無 (×10 ⁴))
	C	Cu	Si/Mn/Cr/Mo/V/Nb/B/Co/Ni/Ti/Mg/Ca/Al					加速冷却開始温度 (°C)	冷却速度 (°C/sec)	停止温度 (°C)		
本発明レール鋼	A	0.65	1.34	Si:0.25 Mn:0.32	パーライト	27	312	805	18	542	2.89	表面損傷発生なし (2.00回)
	B	0.72	2.45	Si:0.25 Mn:1.35	パーライト	42	351	731	10	620	2.78	表面損傷発生なし (2.00回)
	C	0.80	2.01	Al:0.0321 Ca:0.0025	パーライト	35	320	745	13	685	2.58	表面損傷発生なし (2.00回)
	D	0.81	1.98	Si:0.32 V:0.05, Nb:0.012	パーライト	34	382	772	2	462	2.32	表面損傷発生なし (2.00回)
	E	0.91	1.35	Si:0.45 Mg:0.0021	パーライト	26	372	781	3	531	2.10	表面損傷発生なし (2.00回)
	F	0.91	1.81	Si:0.55	パーライト	32	390	760	5	521	1.82	表面損傷発生なし (2.00回)
	G	0.95	1.78	Si:0.35 Cr:0.32	パーライト	31	414	745	6	532	1.42	表面損傷発生なし (2.00回)
	H	1.01	1.51	Si:0.51 Mn:0.42 Cr:0.25	パーライト	29	440	754	3	489	1.29	表面損傷発生なし (2.00回)
	I	1.01	1.03	Si:1.12 Mn:1.02	パーライト	22	421	710	1	510	1.26	表面損傷発生なし (2.00回)
	J	1.05	2.01	Al:0.0120 B:0.0012, Ti:0.0125	パーライト	36	462	735	7	475	1.64	表面損傷発生なし (2.00回)
	K	1.12	1.31	Si:0.35 Mn:0.25 Mo:0.02	パーライト	25	431	785	2	541	1.32	表面損傷発生なし (2.00回)
	L	1.20	1.41	Al:0.54 Mn:0.21 Co:0.24	パーライト	28	481	731	3	488	1.22	表面損傷発生なし (2.00回)

注: 残部は不可避的不純物およびFe

【0052】

【表2】

表 2

レール 号	符 号	化 学 成 分 (mass%)				頭部マイクロ組織 (頭頂部 表面下5mm点)	フェライト相のCu濃度 (FCu)に対する セメンタイト相のCu濃度 (CCu)の比 (FCu/CCu)	頭部硬さ (頭頂部 表面下5mm点) (Hv 10kgf)	頭部加速冷却条件			頭部材料 摩耗量 (g)	水潤滑ころがり 疲労損傷試験結果 表面損傷発生の有無 (×10 ⁴)
		C	Cu	Si/Mn/Cr/Mo/V/Nb/B/ Co/Ni/Ti/Mg/Ca/Al					加速冷却 開始温度 (°C)	冷却速度 (°C/sec)	停止温度 (°C)		
比 較 レ ー ル	M	0.50	1.35	Si:0.25 Mn:0.78		パーライト + フェライト	2.6	228	758	1	502	4.12 摩耗小 硬さ小	2 nd -ランク損傷発生 (0.45回) 硬さ小
	N	1.41	1.42	Al:0.50 Mn:0.15		パーライト + 初析セメンタイト	2.9	465	731	4	524	1.05	2 nd -ランク損傷発生 (1.42回) 初析セメンタイト生成
	O	0.95	2.89	Si:0.39 Cr:0.31		パーライト + マルテンサイト	4.2	521	784	4	489	1.89	2 nd -ランク損傷発生 (0.54回) マルテンサイト生成
	P	1.01	0.51	Si:0.55 Mn:0.40 Cr:0.24		パーライト	1.2	398	755	4	502	0.68 Cu量小 摩耗小	2 nd -ランク損傷発生 (1.29回) 疲労・集合組織害種
	Q	0.90	0.84	Si:0.51 Mn:0.0012		パーライト	1.8	342	789	2	512	0.98 Cu量小 摩耗小	2 nd -ランク損傷発生 (1.40回) 疲労・集合組織害種
	R	1.05	—	Al:0.012 Cr:0.25		パーライト	—	405	762	7	489	0.72 Cu量小 摩耗小	2 nd -ランク損傷発生 (1.02回) 疲労・集合組織害種
	S	1.11	0.58	Si:0.40 Mn:0.32		パーライト	1.3	448	725	6	541	0.41 Cu量小 摩耗小	2 nd -ランク損傷発生 (0.76回) 疲労・集合組織害種
	T	1.02	1.25	Si:1.25 Mn:0.65		パーライト	2.4	521	710	10	489	0.32 摩耗大 摩耗小	2 nd -ランク損傷発生 (0.29回) 疲労・集合組織害種
	U	0.78	1.25	Si:0.45 V:0.04		パーライト	2.4	295	735	0.5	548	4.02 摩耗小 摩耗大	2 nd -ランク損傷発生 (0.71回) 硬さ小
	V	1.02	1.12	Si:0.78 Mn:0.65		パーライト + マルテンサイト	2.3	541	725	2.3	530	1.68	2 nd -ランク損傷発生 (0.54回) マルテンサイト生成
新	W	0.90	1.74	Si:0.45		パーライト + 初析セメンタイト	3.0	282	775	5	710	3.89 摩耗小 摩耗大	2 nd -ランク損傷発生 (0.44回) 硬さ小
	X	1.00	1.45	Si:0.55 Mn:0.43 Cr:0.31		パーライト + マルテンサイト	2.8	489	754	3	405	1.58	2 nd -ランク損傷発生 (0.79回) マルテンサイト生成

注：残部は不可避的不純物およびFe。

【0053】

【発明の効果】表1に示す本発明レール鋼は、CやCuの添加量を適切な範囲に納めることにより、表2に示す比較レール鋼（符号：M～O）で確認されたような、フェライト組織、初析セメンタイト組織、マルテンサイト組織の生成を抑制し、パーライト組織を維持することにより耐摩耗性を確保し、耐表面損傷性の低下を防止することができる。さらに図5に示すように、本発明レール鋼は、比較レール鋼（符号：P～S）と比べてCu量を高めたことにより、同一硬さにおいて摩耗量が多く、ころがり面の疲労ダメージが蓄積し難い。また集合組織も発達し難いことから、パーライト組織において耐表面損傷性が著しく向上する。また、表1に示す本発明レール鋼は、表2に示す比較レール鋼（符号：T～X）と比べて、硬さを制御し、適切な条件の熱処理をレール頭部に施すことにより、初析セメンタイト組織、マルテンサイト組織の生成を抑制し、耐表面損傷性を向上させることができる。このように本発明によれば、旅客鉄道や重荷重鉄道のレールにおいて、耐表面損傷性を向上させ、同

時に製造コストの低減と溶接施工性の改善を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明レール鋼の頭部断面表面位置での呼称および耐表面損傷性に優れたパーライト組織が必要とされる領域を示す図。

【図2】西原式摩耗試験機の概略図。

【図3】水潤滑ころがり疲労損傷試験機の概略図。

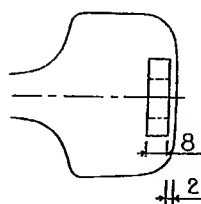
【図4】摩耗試験における試験片採取位置を示す図。

【図5】本発明レール鋼と比較レール鋼（共析炭素含有鋼、符号：P～S）の摩耗試験結果における頭部硬さと摩耗量の関係を示す図。

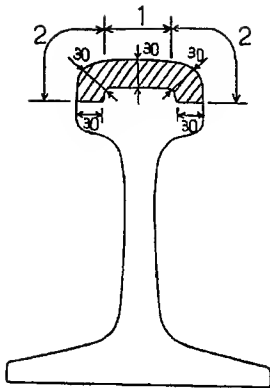
【符号の説明】

- | | |
|--------------|-------------|
| 1：頭頂部 | 2：頭部コーナ部 |
| 3：レール試験片 | 4：相手材 |
| 5：冷却用ノズル | 6：車輪試験片 |
| 7：レール円盤試験片 | 8：モーター（車輪側） |
| 9：モーター（レール側） | 10：水潤滑装置 |

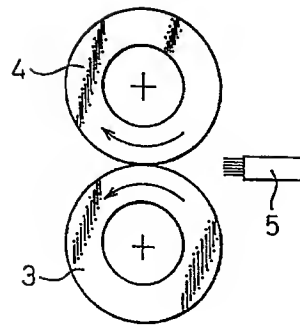
【図4】



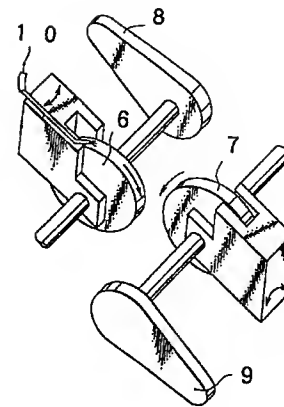
【図1】



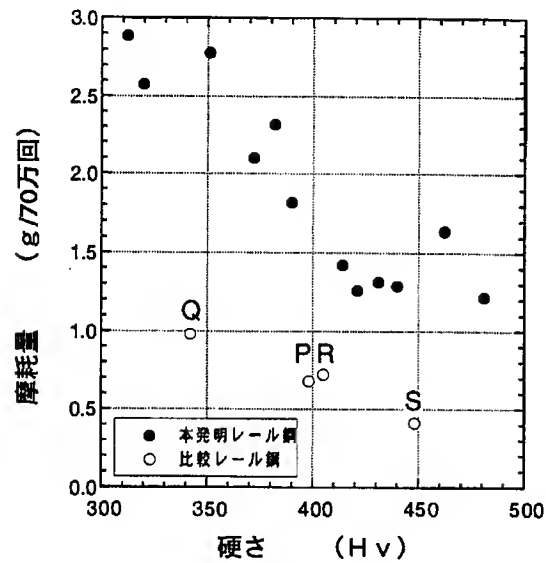
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 内野 耕一

北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵
株式会社八幡製鐵所内

Fターム(参考) 4K042 AA04 BA01 BA02 BA03 BA04

BA11 CA01 CA02 CA04 CA05

CA06 CA08 CA09 CA10 CA12

CA13 DA01 DC02 DE01 DE06